

CHE 9	Deriváty uhľovodíkov
CHE 9.?	Heterocyklické zlúčeniny

Heterocyklické zlúčeniny

- Deriváty uhľovodíkov
- v cykle okrem atómu uhlíka naviazané aj atóm/atómy iných prvkov (tzv. **heteroatómy-najčastejšie O, S, N**)
- Prírodné alebo syntetické

Význam

1. liečivá (*barbituráty, antibiotiká*)
2. prírodné farbivá (*hemoglobín, chlorofyl, bilirubín, myoglobín..*)
3. súčasť živej hmoty (*sacharidy, dusíkaté bázy v NK, alkaloidy, vitamíny*)
4. pesticídy (*fungicídy, herbicídy, insekticídy*)

Rozdelenie heterocyklických zlúčenín

I. podľa charakteru cyklu- nasýtené a nenasýtené, aromatické

II. podľa typu heteroatómu- dusíkaté, sírne a kyslíkaté

III. podľa počtu cyklov- s jedným alebo viacerými cyklami

Vlastnosti závisia od:

1. Typu heteroatómu	2. Veľkosti cyklu	3. Charakteru cyklu
---------------------	-------------------	---------------------

A. Nasýtené a nenasýtené heterocyklické zlúčeniny

názov	oxirán	piperidín
vzorec		
využitie	feromóny	anestetikum (fentanyl)

Feromóny- prchavé zlúčeniny rôzneho zloženia, tvorené jedným pohlavím živočíšneho druhu, spúšťajúce fyziologickú zmenu v jedincovi opačného pohlavia, prírodné alebo syntetické

Anestetiká- zlúčeniny používané v lekárstve na lokálne alebo celkové znecitlivenie organizmu pri chirurgických zákrokoch

B. Aromatické heterocyklické zlúčeniny

I. Päťčlánkové HZ s jedným heteroatómom (pyrol, tiofén, furán)

Aromatický charakter

- atómy usporiadané v rovine do päťčlánkového cyklu
- voľný elektrónový pár heteroatómu zapojený do konjugácie π väzieb (**π -sextétu**)
- podobná štruktúra a vlastnosti (stabilita) ako pri arénoch- **heteroarény**

Porovnanie aromatickosti

názov	pyrol	tiofén	furán
vzorec			
elektronegativita			
aromatickosť			
využitie	Tetrapyrolové farbivá, AMK(tryptofán), fytohormóny, alkaloidy (LSD), indigo	vitamín H	sacharidy (furanózy), vitamínu C

Alkaloidy- dusíkaté org. látky, ktoré už v malých množstvách majú výrazný biologický +/- účinok na organizmus, produkty húb a rastlín, liečivá alebo drogy

Vitamíny- nízkomolekulové org. látky potrebné v stopových množstvách pre rast a biologické funkcie organizmu, antioxidanty, koenzýmy enzýmov a regulačné faktory

Hormóny- org.látky rôznej štruktúry produkované endokrinnými žľazami, regulátory enzýmov

Elektrofilné substitúcie (poloha 2,5)

Pyrol

- v čiernouhoľnom dechte, kostiach, rohovine
- bezfarebná kvapalina, so zápachom po chloroforme, toxický, narkotický pre CNS
- cyklicky alebo otvorene viazaný do priestoru v 4 pyrolových jadrách (*tetrapyrolová štruktúra*)- stavebná zložka **tetrapyrolových farbív**
- cyklické viazanie 4 pyrolových jadier= **porfín** (*môže obsahovať komplexne viazaný kov*)

Deriváty pyrolu

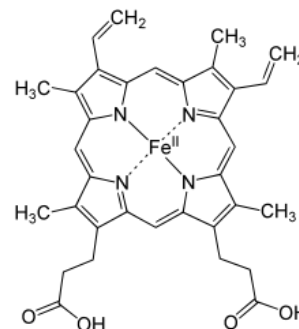
1. Tetrapyrolové farbivá- biologicky významné prírodné komplexné zlúčeniny

A.Hemoglobín- červené krvné farbivo

- Cyklické usporiadanie s centrálnym atómom Fe^{II}
- v erythrocytoch prenos kyslíka

Typy hemoglobínu

1.oxyhemoglobín	2.karboxyhemoglobín
$Hb + O_2 \leftrightarrow HbO_2$	$HbO_2 + CO \rightarrow HbCO + O_2$
vratná reakcia	nevratná reakcia(zadusenie)



Anémia- chudokrvnosť spôsobená nedostatkom železa v krvi

Príznaky- únava, bledosť, studené ruky, nohy, slabosť, poruchy koncentrácie, zhoršená pamäť, problémy v učení

B. Myoglobín- červené svalové farbivo

- cyklické usporiadanie s centrálnym atómom Fe^{II}
- zásobu kyslíka pre činnosť svalov

C. Bilirubín- žltové farbivo

- necyklické usporiadanie bez viazaného kovu
- vznik rozpadom erytrocytov (*spôsobuje žltú farbu žlče, moču, modrín- nadmerné množstvo v krvi- žltáčka*)

D. Chlorofyl- zelené listové farbivo

- cyklické usporiadanie s centrálnym atómom Mg^{II}
- fotosyntéza (*chlorofyl A a B*)

F. Kobalamín- vitamín B₁₂

- cyklické usporiadanie s centrálnym atómom Co^{I-III}
- delenie buniek, syntéza NK, tvorba krvi, súčasť enzýmov

II. Päťčlánkové s dvoma heteroatómami a ich deriváty (tiazol, imidazol)

názov	A. tiazol	B. imidazol
vzorec		
význam	vitamín B ₁ a penicilín	AMK (<i>histidín</i>), vitamín H a histamín, základ purínových báz NK (<i>A, G</i>)

Histamín- uvoľňuje sa v tele pri alergických reakciách

Príznaky- začervenanie kože, opuchy, svrbenie, vyrážky, kýchanie, slzenie, dýchacie problémy

Antihistaminiká- liečivá zmierňujúce účinky histamínu

III. Šesťčlánkové aromatické HZ a ich deriváty (pyrán, pyridín, pyrimidín)

pyrán	pyridín	pyrimidín
sacharidy (<i>pyranózy</i>), vitamín E a antokyany	vitamín B ₆ a B ₃ , liečivá, koenzýmy NAD/NADP, alkaloidy (<i>nikotín, chinín, opiáty, papaverín</i>)	Pyrimidínové bázy NK (<i>TUC</i>), barbituráty, základ purínových báz NK (<i>A, G</i>)

antokyany- červené, fialové a modré rastlinné pigmenty

koenzýmy- nebielkovinové zložky enzýmov, prenášače atómov, iónov a skupín počas metabolických procesov

Pyridín

- nepríjemne zapáchajúca bezfarebná horľavá kvapalina, dobre rozpustná vo vode
- z čiernouhoľného dechtu
- **vyžitie**- rozpúšťadlo v organickej chémii
- podobná štruktúra ako benzén (*najstabilnejší heterocyklus*), zásaditý (*voľný elektrónový pár sa nezapája do konjugácie*)
- elektrofilné substitúcie (*ťažšie, do polohy 3*)

Deriváty pyridínu

1. Vitamín B₆ (pyridoxín)

- koenzýmy **PALP**- metabolizme bielkovín, zvyšuje hladinu dopamínu

2. Kyselina nikotínová a jej amid

- súčasť **vitamínu B3 (niacín, PP)**, koenzýmu **NAD/NADP**, metabolizmus cukrov a podpora činnosti TS
- deriváty nikotínamidu- liečivá

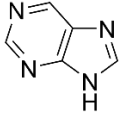
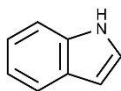
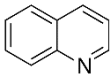
Pyrimidín a jeho deriváty

1. Pyrimidínové dusíkaté bázy- tymín, uracil, cytozín -súčasť štruktúry NK

2. Kyselina barbiturátová

- výskyt v tautomérnych formách (*keto a enol*)
- výroba **barbiturátov**- liečivá s tlmiacimi účinkami na CNS- hypnotiká a sedatíva
- **Nebezpečné**- závislosť, kombinácia s inými liekmi, alkoholom, drogami

IV. Kondenzované HZ a ich deriváty (purín)

názov	purín	indol	chinolín/izochinolín
vzorec			
stavebné jednotky			
význam	NK(A,G), alkaloidy (<i>kofeín, teofylín a teobromín</i>), kyselina močová	AMK (tryptofán), indigo, fytohormóny	Alkaloidy (opiáty papaverín, chinín)

Purín- v prírode sa nevyskytuje voľný

Deriváty purínu

1. Purínové dusíkaté bázy- adenín, guanín

- súčasť štruktúry nukleových kyselín
- syntetické analógy- liečba rakoviny, vírusových ochorení

2. Kyselina močová

- konečný produkt rozkladu purínov v tele (u človeka), u vtákov, plazov konečný produkt odbúrania dusíkatých látok
- bezfarebná kryštalická látka, málo rozpustná vo vode
- vylučovanie močom, malé množstvo v krvi

ochorenia

- DNA- nadmerná tvorba kyseliny močovej, v podobe kryštálikov sa ukladá v obličkách, drobných kĺboch rúk a nôh
- Reumatizmus- ukladanie kyseliny v svaloch a kĺboch
- Obličkové a močové kamene